

L3 ANSWER 12 OF 22 CA COPYRIGHT 2001 ACS

\* Full-text

AN 104:197140 CA  
TI Fixable thermal recording materials  
IN Iiyama, Kyotaka; Watanabe, Chizuru  
PA Ricoh Co., Ltd., Japan  
SO Jpn. Kokai Tekkyc Koho, 10 PP.  
CODEN: JXXXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----

PI JP 60244595 A2 19851204 JP 1984-99998 19840518  
JP 05072272 B4 19931008

AB Recording materials having thermal coloring layer contg. leuco dye contains, as auxiliary agent, a heat-melting material of m.p. 60-150.degree. having .gtreq.1 polymg. double bond. The agent may have .gtreq.1 :CO group adjacent to the double bond. The use of the agent increases the color d. and eliminates or lowers the background d. Thus, 4 dispersions were prep'd. contg. (A) 3'-(N-methyl-N-cyclohexylamino)-6'-methyl-7'-phenylaminofluoran 10, 10% hydroxyethylcellulose (I) 10, and H2O 30 parts, (B) 4,4'-bisphenolsulfone 30, 10% I 10, and H2O 90 parts, (C) 3-phenyl-1-(4-chlorophenyl)-1-propen-3-one (m.p. 114.degree.) 20, 10% I 20, and H2O 60 parts, and (D) CaCO3 30, 5% methylcellulose 30, and H2O 60 parts. These dispersions were mixed and coated on a plain paper to form a layer contg. 0.5 g/m<sup>2</sup> dye. The material was exposed to light after thermal recording. Max. and min. d. values were 1.20 and 0.08 before exposure to light, and were 0.23 and 0.09, by repeated thermal recording after the exposure.

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-244595

⑫ Int. Cl. 1  
B 41 M 5/18識別記号  
101序内整理番号  
7447-2H

⑬ 公開 昭和60年(1985)12月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

## ⑭ 発明の名称 感熱記録材料

⑮ 特願 昭59-99998  
⑯ 出願 昭59(1984)5月18日

⑰ 発明者 飯山 清高 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑱ 発明者 渡辺 千鶴 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑲ 出願人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 ⑳ 代理人 井理士 池浦 敏明

## 明細書

## 1. 発明の名称

感熱記録材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) ロイコ染料と顔色剤を含有する感熱発色層を有する感熱記録材料において、重合性2重結合を少なくとも1個有する融点60~150℃の熱可塑性化合物を補助成分として用いたことを特徴とする感熱記録材料。

(2) 該補助成分が、2重結合の隣接位に少なくとも1個のカルボニル基又は芳香族基を有する化合物からなる特許請求の範囲第1項の感熱記録材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔技術分野〕

本発明は、ロイコ染料と顔色剤との間の発色反応を利用した感熱記録材料の改良に関するものである。

## 〔従来技術〕

感熱記録材料は、一般に、紙、合成紙、プラスチックフィルム等の支持体上に熱発色性組成物を

主成分とする感熱発色層を設けたもので、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより発色画像が得られる。この種の記録材料は他の記録材料に比べて現像、定着等の煩雑な処理を施すことなく、比較的簡単な装置で短時間に記録が得られること、騒音の発生及び環境汚染が少ないと、コストが安いことなどの利点により、図書、文書などの複写に用いられる他、電子計算機、ファクシミリ、券売機、ラベル、レコーダーなど多方面に亘る記録材料として広く利用されている。このような感熱記録材料に用いられる熱発色性組成物は一般に発色剤と、この発色剤を熱時発色せしめる顔色剤とからなり、発色剤としては、例えば、ラクトン、ラクタム又はスピロビラン環を有する無色又は淡色のロイコ染料が、また顔色剤としては各種の酸性物質、例えば有機酸やフェノール性物質が用いられている。この発色剤と顔色剤とを組合せた記録材料は特に得られる画像の色調が鮮明であり、かつ地肌の白色度が高く、しかも画像(染料画像)の耐光性が優れているという利点

を有し、広く利用されてきつつある。

このような感熱記録材料を用いた、感熱記録方法は、近年では、より高速記録することが要求されており、機械面からの高速化はもとより、感熱記録材料自体の高速化(即ち、高感度化)が強く要望されている。

ロイコ系感熱記録材料の高感度化の方法としては、材料面からは、(1) 顔色剤の熔融開始温度を低いものにする、(2) ロイコ染料の熔融開始温度を低いものにする、又は(3) 適当な共融化剤を含有させて発色開始温度を低くする等の方法があるが、第(1)及び(2)の方法では、特殊の化合物が必要とされるため、その化合物の合成上の困難さ、コスト高の問題があり、非常に難かしいと思われる。一方、(3)の方法については、例えば、比較的安価なロイコ染料や顔色剤を使用して、高感度化を達成できる可能性が大きく、従来、共融化剤としての種々の熱可融性物質が既に提案されているが、未だ満足すべきものとは言い難い。

ロイコ系感熱記録材料の持つ他の大きな問題点

は、このような感熱記録材料が熱印字のみで発色する非常に簡単で、アクセスタイムの短い記録方法という便利さの反面、匣の定着がなされていない為に再び熱が加われば、再発色するという画像信頼性の低い記録材料ということである。このような欠点を解決する方法として、ジアゾ感熱記録方法や、熱転写型記録方法等が提案されている。ジアゾ感熱記録方法は、熱印字後露光するか、露光後熱印字することによって、地肌部の発色を防止するものであるが、地肌部の黄変や、地肌カブリを生じやすく、また画像部の耐光性の低さ等の問題がある。一方、熱転写型記録方法は、カーボン等を熱溶融性物質等と共に、普通紙に転写する方法で、画像の信頼性は非常に高いものの、解像性の問題がある他、転写紙と受容紙の2枚を必要とする点でコストアップの問題がある。

また、ロイコ系感熱記録材料においても、地肌部の再発色防止の提案があり、例えば、特開昭55-51590号や特開昭58-123535号公報記載のように、印字後露光することによって再発色を防止す

る方法が提案されているが、この場合、光感度定着性が不十分であつたり、あるいは初期発色濃度が著しく低下する等の問題が残っている。

#### 〔目的〕

本発明は、ロイコ系感熱記録材料において、発色感度を著しく向上させるのみならず、地肌部の熱による再発色をなくすか、又は著しく低下せしめて、記録画像の信頼性を著しく向上させた感熱記録材料を提供することを目的とする。

#### 〔構成〕

本発明によれば、ロイコ染料と顔色剤を含有する感熱発色層を有する感熱記録材料において、重合性の2重結合を少なくとも1個有する融点60～150℃の熱可融性化合物を補助成分として用いたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。

本発明で用いる補助成分は、種々の形態で感熱発色層に適用することができ、例えば、ロイコ染料や顔色剤等と同一の塗布層に含有せしめてもよく、また、ロイコ染料層と顔色剤層との中間層に本発明の補助成分の層を設けてもよい。また、ロ

イコ染料層の上に、顔色剤と本発明の補助成分との混合物層を設けてもよく、あるいはその逆に、ロイコ染料層と本発明の補助成分との混合の層を設け、その上に顔色剤層を設けてもよい。

本発明の補助成分を含む塗布液を作成する場合、本発明補助成分は、有機溶媒中に溶解させることができる他、水又は水性媒質等の本発明補助成分に対して溶解性を示さない媒質中に分散させることもできる。分散系の場合、本発明の補助成分の粒径は、できる限り小さくするのが好ましく、一般には、5μm以下、好ましくは3μm以下である。本発明の補助成分を用いて得られる感熱記録材料は、熱印字後、露光すると、補助成分はその重合性2重結合を介して重合し、その結果、地肌部の熱による再発色が防止されるか、あるいはその発色濃度は著しく低下され、信頼性の高い画像が形成される。本発明の感熱記録材料の場合、前記したように、補助成分として用いた化合物が重合性のものであるため、感熱発色層面上に光透過性の層構を重ねて露光させた後、その感熱発色層面上に熱

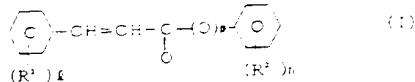
を加えると、その原稿の画線部(即ち、光吸收性の黒色部)に対応した発色が得られ、一方、非画線部(即ち、光透過性の白色部)は未発色ないしむすかに発色した部分として残り、その結果、その感熱発色層面には原稿に対応した発色座像が形成される。

本発明で用いる補助成分は、重合性の(1)重結合を少なくとも、個有する融点が60~180°Cの熱可融性化合物である。本発明で用いる好みの重合性2重結合を持つ化合物は、(2)重結合の隣接位に少なくとも1個のカルボニル基及び/又は芳香族基を有するものである。この場合の芳香族基は、置換及び未置換のフェニル基が含まれ、置換基としては、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキル等の炭化水素基の他、塩素、臭素等のハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基等が挙げられる。

本発明で用いる補助成分として用いる化合物の例を示すと、例えば、以下のようなものを示すことができる。

3-フェニル-1-(4-ブロモフェニル)プロベン(1)-オン(3),  
 1-(2-クロロフェニル)-3-[4-クロロフェニル]プロベン(1)-オン(3),  
 3-[2-クロロフェニル]-1-[2,4-ジクロロフェニル]プロベン(1)-オン(3),  
 3-フェニル-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)プロベン(2)-オン(1),  
 3-フェニル-1-(3-ブロモフェニル)-プロベン(1)-オン(3),  
 3-フェニル-1-[3-ブロモフェニル]-プロベン(2)-オン(1),  
 3-(2-ブロモフェニル)-1-(2-クロロフェニル)-プロベン(1)-オン(3),  
 3-フェニル-1-(3-ニトロフェニル)-プロベン(1)-オン(3),  
 3-(4-クロロフェニル)-1-(2-ニトロフェニル)-プロベン(1)-オン(3),  
 3-[4-ブロモフェニル]-1-(2-ニトロフェニル)-プロベン(1)-オン(3),  
 3-(3-ヨードフェニル)-1-(3-ニトロフェニル)-プロベン(1)-オン(3),  
 1-(2-ニトロフェニル)-3-(3-メチルフェニル)-プロベン(2)-オン(1),  
 1-フェニル-3-(4-クロロ-3-メチルフェニル)-プロベン(1)-オン(3),  
 1-(2-ニトロフェニル)-3-[6-クロロ-3-メチルフェニル]-プロベン(1)-オン(3),  
 1-フェニル-3-(2,6-ジブロモ-4-メチルフェニル)-プロベン(1)-オン(3),  
 1-(2-ニトロフェニル)-3-(4-メチルフェニル)-プロベン(1)-オン(3),  
 1-フェニル-3-(2,4,6-トリメチルフェニル)-プロベン(2)-オン(1),  
 1-[2-ブロモフェニル]-3-[2,4,6-トリメチルフェニル]-プロベン(2)-オン(1),  
 1-(4-ニトロフェニル)-3-[2,4,6-トリメチルフェニル]-プロベン(1)-オン(3),  
 1-フェニル-3-(4-tert-ブチルフェニル)-プロベン(1)-オン(3),

(1) 下記一般式(1)で示されるカルボニル基を有するプロパン誘導体



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はカルボニル基、シクロアルキル、アリール、アルアルキル、ハロゲン又はニトロ基等の置換基であり、 $\text{a}$ 及び $\text{b}$ は0~5の整数、 $\text{a}$ は $\text{b}$ 又は1の整数である)

前記化合物の具体例としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

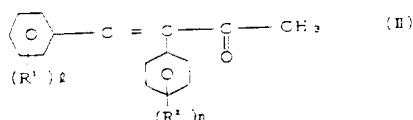
3-フェニル-1-[3-クロロフェニル]-プロベン(1)-オン(3),  
 3-フェニル-1-[4-クロロフェニル]-プロベン(1)-オン(3),  
 3-フェニル-1-[4-クロロフェニル]-プロベン(2)-オン(1),  
 3-フェニル-1-[3,4-ジクロロフェニル]-プロベン(1)-オン(3),  
 3-フェニル-1-[4-メチルフェニル]プロベン(1)-オン(3),  
 3-フェニル-1-(3-ヨードフェニル)-1-(3-ニトロフェニル)-プロベン(1)-オン(3),  
 1-フェニル-3-(3-メチルフェニル)-プロベン(2)-オン(1),  
 1-フェニル-3-(4-クロロ-3-メチルフェニル)-プロベン(1)-オン(3),  
 1-(2-ニトロフェニル)-3-[6-クロロ-3-メチルフェニル]-プロベン(1)-オン(3),  
 1-フェニル-3-(2,6-ジブロモ-4-メチルフェニル)-プロベン(1)-オン(3),  
 1-(2-ニトロフェニル)-3-(4-メチルフェニル)-プロベン(1)-オン(3),  
 1-フェニル-3-(2,4,6-トリメチルフェニル)-プロベン(2)-オン(1),  
 1-[2-ブロモフェニル]-3-[2,4,6-トリメチルフェニル]-プロベン(2)-オン(1),  
 1-(4-ニトロフェニル)-3-[2,4,6-トリメチルフェニル]-プロベン(1)-オン(3),  
 1-フェニル-3-(4-tert-ブチルフェニル)-プロベン(1)-オン(3),

1-フエニル-3-[3,4-ジメチルフェニル]-ブロベン(1)-オク(3)。

3-フエニル-1-フエノキシ-ブロベン(1)-オク(3)。

3-(4-クロロフェニル)-1-(3-クロロフェニル)-ブロベン(1)-オク(3)。

(2) 下記一般式(I)で表わされるカルボニル基を持つブテン誘導体



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素又はアルキル基、シクロアルキル、アリール、アルアルキル、ハロゲン、ニトロ基、アルコキシ基等の置換基であり、l、nは0~5の整数である)

前記化合物の具体例としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

1,2-ジフェニル-ブテン(1)-オク(3)

1-フエニル-2-(4-クロロフェニル)-ブテ

ン(1)-オク(3)

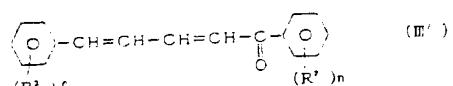
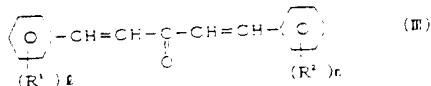
1-フエニル-2-(4-ブロモフェニル)-ブテ

ン(1)-オク(3)

1-フエニル-2-(3-ニトロフェニル)-ブテ

ン(1)-オク(3)

(3) 下記一般式(IV)で表わされるカルボニル基を有するベンタジエン誘導体。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素又はアルキル、シクロアルキル、アリール、アルアルキル、ハロゲン、ニトロ基、アルコキシ基等の置換基であり、l、nは0~5の整数である)

このような化合物の具体例としては、例えば以下のものを示すことができる。

1,5-ジフェニル-ベンタジエン(1,4)-オク(3)

1,5-ジフェニル-ベンタジエン(1,3)-オク(5)

(4) 下記一般式(IV)で表わされるアクリル酸エスチル誘導体。



(式中、R<sup>1</sup>は水素又はアルキル、ハロゲン、シクロアルキル、アリール、アルアルキル、ニトロ基、アルコキシ基等の置換基であり、R<sup>2</sup>はハロゲン又はシアノ基、R<sup>3</sup>はアルキル、シクロアルキル、アリール、アルアルキルであり、lは0~5の整数である)

このような化合物の具体例としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

β-フエニル-α-シアノ-アクリル酸メチル

β-フエニル-α-シアノ-アクリル酸エチル

β-(4-クロロフェニル)-α-シアノ-アクリル酸エチル

β-(3,4-ジクロロフェニル)-α-シアノ-アクリル酸エチル

β-(2-クロロフェニル)-α-シアノ-アクリル酸エチル

3-フエニル-1-(3-クロロフェニル)-ベンタジエン(1,4)-オク(3)

1,5-ビス(3-メトキシフェニル)-ベンタジエン(1,4)-オク(3)

3-フエニル-1-(4-クロロフェニル)-ベンタジエン(1,4)-オク(3)

1,5-ビス(2-クロロフェニル)-ベンタジエン(1,4)-オク(3)

3-フエニル-1-(2-ニトロフェニル)-ベンタジエン(1,4)-オク(3)

1-フエニル-5-(4-クロロフェニル)-ベンタジエン(1,3)-オク(5)

1,5-ビス(4-クロロフェニル)-ベンタジエン(1,3)-オク(5)

1,5-ビス(2-クロロフェニル)-ベンタジエン(1,3)-オク(5)

1,5-ビス(4-メチルフェニル)-ベンタジエン(1,3)-オク(5)

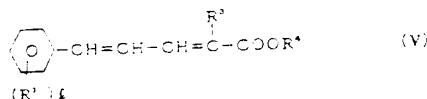
1,5-ビス(2-メチルフェニル)-ベンタジエン(1,3)-オク(5)

## リル酸エチル

4-フエニル-2-クロロ-アクリル酸メチル  
6-フエニル-2-クロロ-アクリル酸エチル  
6-[3,4-ジクロロフェニル]-2-ブロモ-

## アクリル酸ニチル

(5) 下記一般式(V)で表わされるアルキシカルボニルブタジエン誘導体。



(式中、R<sup>1</sup>は水素又はアルキル、シクロアルキル、アリール、アルアルキル、ハロゲン、ニトロ基、アルコキシ基等の置換基、R<sup>2</sup>はハロゲン又はシアノ基、R<sup>3</sup>はアルキル、シクロアルキル、アリール、アルアルキルであり、nは0~5の整数である)

このような化合物の具体例には、例えば、以下のものが挙げられる。

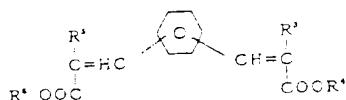
4-フエニル-1-シアノ(又はクロロ)-1-メトキシカルボニルブタジエン(1,3)

4-フエニル-1-シアノ(又はクロロ)-1-エトキシカルボニルブタジエン(1,3)

4-[4-クロロフェニル]-1-シアノ(又はクロロ)-1-エトキシカルボニルブタジエン(1,3)

4-[4-ブロモフェニル]-1-シアノ(又はクロロ)-1-エトキシカルボニルブタジエン(1,3)

(6) 下記一般式(V')で表わされるエニシレンジアクリル酸誘導体。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素、ハロゲン又はシアノ基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルアルキルである)

このような化合物の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

4-フエニレンジアクリル酸ジエチル

4-フエニレンジアクリル酸ジメチル

4-フエニレンジアクリル酸ジエチル

4-フエニレンジアクリル酸ジ-*n*-ブロピル

p-フエニレンジアクリル酸ジイソブロピル  
p-フエニレンジアクリル酸ジベンジル  
p-フエニレンジアクリル酸ジ-*n*-ブチル  
p-フエニレンジアクリル酸ジイソブチル  
p-フエニレンジアクリル酸ジフェニル  
 $\beta$ -[4-(2-エトキシカルボニルビニル)フェニル]- $\alpha$ -シアノアクリル酸エチル  
 $\beta$ -[4-(2-メトキシカルボニルビニル)フェニル]- $\alpha$ -シアノアクリル酸エチル  
 $\beta$ -[4-(2-メトキシカルボニルビニル)フェニル]- $\alpha$ -シアノアクリル酸プロピル。

(7) ケイ皮酸の芳香族エステル誘導体。

このような化合物としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

ケイ皮酸-[2-クロロフェニル]

ケイ皮酸-[3-クロロフェニル]

ケイ皮酸-[4-クロロフェニル]

p-クロロケイ皮酸-[2-クロロフェニル]

p-ニトロケイ皮酸-フエニル

ケイ皮酸-[4-ブロモフェニル]

ケイ皮酸-[4-ヨードフェニル]

p-クロロケイ皮酸-[4-クロロベンジル]

ケイ皮酸-[4-ブロモベンジル]

(8) 重合性2重結合を有する前記以外の種々の化合物。

このような化合物としては以下のような種の化合物を挙げることができる。

1,5-ジフエニル-ベンテン(1)-オラン(3)

5,5-ビス(2-ジメチルアエニル)-ベンテン(4)

-オラン(3)

1,6-ジフエニル-ヘキセン(1)-オラン(3)

[2-クロロベンジリデン]-マロン酸ジメチル

[3-クロロベンジリデン]-マロン酸ジニトリル

[2,6-ジクロロベンジリデン]-マロン酸ジニトリル

[3-ヨードベンジリデン]-マロン酸ジニトリル

[3-ニトロベンジリデン]-マロン酸ジメチル

[3-ニトロベンジリデン]-マロン酸ジエチル

1,2-ビス(4-[(シジンナモイロキシエトキシ)フェニル]ーブロバン-4-アセトキシ)-1-シジンナモイロキシベンゼン、1,7-ビス(シジンナモイロキシ)-ナフタレン等、本発明において用いるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このような二種の染料としては、この種の感熱材料に適用され、いるものが任意に適用され、例えば、トリラニル系、メタン系、フルオラン系、フニチアジン系、オーラミン系、スピコビラン系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、  
3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、  
3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、

3,3-ビス(エトジメチルアミノ)フタリド、  
3-シクロヘキシルアミノ-クロルフルオラン、

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン、

3-(N- $\alpha$ -トリル- $\beta$ -エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、  
3-ビロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

2-(N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、  
2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-( $\alpha$ -クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-( $\alpha$ -トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、  
3-ジエチルアミノ-7-( $\alpha$ -クロルアニリノ)フルオラン、  
3-ジブチルアミノ-7-( $\alpha$ -クロルアニリノ)フルオラン、  
3-N-メチル- $\alpha$ -アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、  
3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、  
3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、  
ベンソイルロイコメチレンブルー、  
6'-クロロ-8'-メトキシベンゾインドリノ-ビリロスピラン、  
6'-ブロモ-3'-メトキシベンゾインドリノ-ビリロスピラン、  
3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、  
3-(2'-メトキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、  
3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、  
3-モルホリノ-7-(N-ブロビル-トリフルオロメチルアミリノ)フルオラン、  
3-ビロリジノ-7-トリフルオロメチルアミリノフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-( $\alpha$ -ベンジル-トリフルオロメチルアミリノ)フルオラン、  
3-ビロリジノ-7-(ジ- $\alpha$ -クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-( $\alpha$ -フェ

ニルエチルアミノ)フルオラン、  
3-( $\alpha$ -エチル- $\alpha$ -トルメジノ)- $\alpha$ -ヒドロ- $\beta$ -エニルエチルアミノ)フルオラン、  
2-ジエチルアミノ- $\alpha$ -( $\alpha$ -メトキシカルボニル)エチルアミノ)フルオラン、  
2-ジエチルアミノ- $\alpha$ -メチル- $\beta$ -( $\alpha$ -フニルエチルアミノ)フルオラン、  
ニルエチルアミノ)フルオラン、  
3-ジエチルアミノ- $\beta$ -ビペリジノフルオラン、  
2-クロロ-3-( $\alpha$ -メチルトルイジノ)- $\beta$ -( $\alpha$ -ブチルアニリノ)フルオラン、  
3-( $\alpha$ -ベンジル- $\alpha$ -シクロヘキシルアミノ)- $\beta$ - $\beta$ -S、6-ベンゾ- $\beta$ - $\alpha$ -ナフチルアミノ-4'-ブロモフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-6-メチル- $\beta$ -メンチジノ-4'、5'-ベンゾフルオラン等。  
本発明において用いられる顔色剤物質としては、電子受容性の種々の化合物、例えば、有機酸、フエノール性化合物、ルイス酸、芳香族カルボン酸及びその金属塩、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体等が好ましく適用され、以下にその具

体例を示す。

4,4'-イソプロピリデンビスフエノール、  
4,4'-メソプロピリデンビス( $\alpha$ -メチルフェノール)、  
4,4'-セカンダリープチリデンビスフエノール、  
4,4'-イソプロピリデンビス(2-ターシヤリーブチルフェノール)、  
4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、  
4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、  
2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシヤリーブチルフェノール)、  
2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシヤリーブチルフェノール)、  
4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-2-メチル)フェノール、  
4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-2-メチル)フェノール、  
4-ヒドロキシジフェニルスルホン、

4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、  
4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンモノベンジルエーテル、  
4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンモノオクチルエーテル、  
4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニルスルホン、  
4,4'-ジフェノールスルホン、  
4,4'-ジフェノールスルホキシド、  
p-ヒドロキシ安息香酸ネオベンチル、  
p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、  
p-ヒドロキシ安息香酸オクチル、  
p-ヒドロキシ安息香酸シクロヘキシル、  
プロトカテキニ酸プロピル、  
カテコール- $\beta$ チロフェノン、  
没食子酸ブニビル、  
没食子酸エステル、  
没食子酸ラウリル、  
没食子酸オクチル、  
N,N'-ジフエニルチオ尿素、  
N,N'-ジ( $\alpha$ -クロロフェニル)チオ尿素、  
N,N'-ジ( $\alpha$ -メチルフェニル)チオ尿素、  
サリチルアニド、  
5-クロロ-サリチルアニド、  
サリチル- $\alpha$ -クロロアニド、  
3-クミルサリチル酸、  
3-tert-ブチルサリチル酸、  
3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、  
3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、  
3,5-ジクミルサリチル酸、  
5-オクチルサリチル酸、  
3-フエニルサリチル酸、  
2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸エチル、  
2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸イソプロピル、  
2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸イソブチル、  
2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸ベンジル、  
2-ヒドロキシ-3-ナフトニ酸、  
2-ヒドロキシ-1-ナフトニ酸、  
1-ヒドロキシ-6-ナフトニ酸、

ヒドロキシナフタニ酸亜鉛、アルミニウム、カルシウム等の金属塩等。

本発明においては、前記セイニ染料、顔色形成びオ発明は補助成分を支持体上に結合支持せることなく、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができる。例えば、ガラビコルアルコール、デンブン及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、マクドナル酸アミド/アクリル酸エチル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタク

リート、エチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックスを用いることができる。

また、本発明においては、前記セイニ染料、顔色形成びオ発明の補助成分と共に、必要に応じ、更に、この種の感熱記録材料に慣用される補助系添加成分、例えば、樹脂、界面活性剤等を併用することができる。この場合、樹脂としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-オルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の樹脂粉末を挙げることができる。

本発明の感熱記録材料は、例えば、前記した各成分を含む感熱層形成用塗液を、紙、合成紙、プラスチックフィルムなどの適当な支持体上に塗布し、乾燥することによって製造される。この場合、ロイコ染料、顔色剤、及び本発明の補助成分の使

用量は、それらの合計量に対し、ロイコ染料は5～30重量%、顔色剤は20～70重量%、本発明の補助成分は10～60重量%にするのがよく、支持体上への全成分の付着量は2～10g/m<sup>2</sup>にするのがよい。

#### 〔効 果〕

本発明の感熱記録材料は、特別の重合性の補助成分を用いたことにより、熱発色度が著しく向上されると共に、その熱発色により得られる発色画像は安定化されたもので、地肌部を加熱してもその再発色は防止ないし著しく抑制されたものである。また、本発明の感熱記録材料は、感像状に露光した後、熱現像を行うことにより発色画像を複ることもできる。

#### 〔実施例〕

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお以下に示す部及び%はいずれも重量基準である。

#### 実施例1～5

##### 〔A被〕

3-(ト-メチル-ト-シクロヘキシル

##### アミノ)-6-メチル-7-アニリノ

フルオラン 10部

ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液 10部

オ 30部

##### 〔B被〕

4,4'-ビスフェノールスルホン 30部

ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液 10部

オ 90部

##### 〔C被〕

表-1に示した補助成分 20部

ヒドロキシエチルセルロースの10%

オ溶液 20部

オ 60部

##### 〔D被〕

炭酸カルシウム 30部

メチルセルロースの5% 30部

オ 60部

前記A被、B被、C被及びD被を混合し、坪量30g/m<sup>2</sup>の上質紙に乾燥付着量が均一で0.5g/m<sup>2</sup>となるようラボ-コートイングロンドで乾布乾燥して

感熱記録材料を作製した。

次に、この感熱記録材料の性能を評価し、その結果を次表に示す。

なお、表中において、最適濃度は市販の熱感紙試験機を用いて12°Cで1sec., 2kg/cm<sup>2</sup>の圧力で印字した時の画像濃度を意味し、地肌濃度は未印字の濃度を指す。また、露光後の濃度は、市販のジアゾ複写機(リコー製、SK-1500)の1メモリで1回露光した後の印字濃度を示す。

表 - 1

実験 No.	補 助 成 分 化 合 物 名	融点 (°C)	露光前濃度		露光後濃度	
			最高 濃度	地肌 濃度	最高 濃度	地肌 濃度
1	3-フェニル-1-(4-クロロフェニル)プロパン (1)-オノ(3)	114	1.20	0.08	0.23	0.09
2	1,5-ジフェニルベンタジエン(1,3)-オノ(5)	104	1.25	0.09	0.19	0.09
3	1,5-ジフェニルベンタジエン(1,4)-オノ(3)	112	1.22	0.09	0.22	0.09
4	3-フェニル-1-(4-メチルフェニル)-プロ パン(1)-オノ(3)	99	1.24	0.08	0.28	0.09
5	3-[4-クロロフェニル]-1-フェニルプロパン (1)-オノ(3)	117	1.17	0.06	0.29	0.09
6	β-(4-クロロフェニル)-α-シアノアクリル 酸エチル	94	1.26	0.08	0.45	0.09
7	β-[3,4-ジクロロフェニル]-α-シアノ-ア クリル酸エチル	110	1.28	0.08	0.28	0.09
8	1-フェニル-4-シアノ-4-エトキシカルボニ ル-ブタジエン(1,4)	112	1.23	0.11	0.30	0.13
9	p-フェニレンジアクリル酸ジエチル	97	1.27	0.06	0.17	0.09
10	p-フェニレンジアクリル酸ジイソプロピル	84	1.30	0.09	0.28	0.09
11	β-[4-(4-エトキシカルボニルビニル)-2-フェニ ル]-α-ノニアノアクリル酸エチル	120	1.18	0.09	0.20	0.09
12	β-フェニレンジアクリル酸ジメチル	132	1.05	0.08	0.15	0.09
13*	ステアリン酸アミド	97	1.10	0.08	1.08	0.10
14*	β-ナフトールベンジルエーテル	102	1.12	0.08	1.12	0.09
15*	無 基 加	-	0.40	0.08	0.40	0.08

\* 比較例を示す。

表-1の結果から明らかのように、本発明の化粧品の場合、露光後の発色濃度が著しく低下し、顔面の地肌の再発色防止効果が得られているに対し、従来の比較品の場合には、露光前後の発色性に殆んど差異が見られない。

特許出願人 株式会社 ジーロー  
代理人 井理士 池浦敏明